

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-273338

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl.

C03C 8/18
C03C 3/066
C04B 41/88
C23C 24/08
G03F 7/004
G03F 7/004
H01J 9/02

(21)Application number : 09-078197

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 28.03.1997

(72)Inventor : OKINO AKIKO
MASAKI YOSHIKI
SANADA JUNJI

(54) PRODUCTION OF PHOTSENSITIVE ELECTROCONDUCTIVE PASTE AND ELECTRODE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroconductive paste formable into a thin film on a glass substrate, tc., for formation of fine electrode patterns with a low electrical resistance and high bond strength, by including electroconductive powder, a photosensitive organic component and glass frit specifying each of its glass transition point, glass softening point, particle size and thermal expansion coefficient.

SOLUTION: This paste comprises: electroconductive power preferably containing at least one kind selected from Ag, Au, Pd, Ni and Pt; a photosensitive organic component preferably containing a photosensitive polymer or photosensitive oligomer, photosensitive monomer and photopolymerization initiator; and a glass frit having a glass transition point of 400 to 500° C, glass softening point of 450 to 550° C, mean particle size of 0.5 to 1.4 μ m, the 90% particle size of 1 to 3 μ m and the top particle size of \cdot 4.5 μ m, and further a thermal expansion coefficient of $(75 \text{ to } 90) \times 10^{-7}/^{\circ} \text{K}$ at 50 to 400° C, and preferably containing 20 to 80 wt.% Bi₂O₃ in terms of oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273338

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 3 C 8/18 3/066		C 0 3 C 8/18 3/066
C 0 4 B 41/88		C 0 4 B 41/88 C
C 2 3 C 24/08		C 2 3 C 24/08 C
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-78197

(22) 出願日 平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 沖野 曉子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 正木 孝樹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 真多 淳二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 感光性導電ペーストおよび電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微細パターンが形成が可能で、かつセラミックスおよびガラス基板に対して薄膜で、接着強度が高く、低抵抗の電極パターンを与えるのに好適な感光性導電ペーストを提供する。

【解決手段】 導電性粉末、ガラスフリット、および感光性有機成分を含有する感光性導電ペーストであって、該ガラスフリットのガラス転移点が400～500℃およびガラス軟化点が450～550℃、粒径が平均粒子径0.5～1.4μm、90%粒子径1～3μmおよびトップサイズ4.5μm以下であり、かつ50～400℃の熱膨張係数 $\alpha_{50\sim 400}$ が $75\sim 90\times 10^{-7}/^{\circ}\text{K}$ であることを特徴とする感光性導電ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性粉末、ガラスフリット、および感光性有機成分を含有する感光性導電ペーストであって、該ガラスフリットのガラス転移点が400～500℃およびガラス軟化点が450～550℃、粒径が平均粒子径0.5～1.4 μ m、90%粒子径1～3 μ mおよびトップサイズ4.5 μ m以下であり、かつ50～400℃の熱膨張係数 $\alpha_{50\sim 400}$ が $75\sim 90\times 10^{-7}/^{\circ}\text{K}$ であることを特徴とする感光性導電ペースト。

【請求項2】ガラスフリットが、酸化物換算表記で Bi_2O_3 を20～80重量%含有するガラスフリットであることを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項3】ガラスフリットが酸化物換算表記で

Bi_2O_3 30～70重量部

SiO_2 5～30重量部

B_2O_3 6～20重量部

ZnO 2～20重量部

の組成範囲からなるものを80重量%以上含有するガラスフリットであることを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項4】導電性粉末が、Ag、Au、Pd、NiおよびPtの群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載のプラズマ・ディスプレイ・パネル用感光性導電ペースト。

【請求項5】感光性有機成分が、感光性ポリマーもしくは感光性オリゴマー、感光性モノマーおよび光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項6】感光性有機成分が、酸性基とエチレン性不飽和基を有するアクリル共重合体を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項7】紫外線吸光剤を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項8】紫外線吸光剤が有機染料からなることを特徴とする請求項7記載の感光性導電ペースト。

【請求項9】紫外線吸光剤の含有量が導電性粉末に対して0.01から0.5重量%であることを特徴とする請求項7記載の感光性導電ペースト。

【請求項10】導電性粉末の表面を紫外線吸光剤でコーティングした、350～450nmにおける吸光度の積分値が30～70の導電性粉末を用いることを特徴とする請求項7記載の感光性導電ペースト。

【請求項11】請求項1から10のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用感光性導電ペースト。

【請求項12】請求項1から10のいずれかに記載の感光性導電ペーストを基板上に塗布し、フォトリソグラフィ法で形成した後、焼成することを特徴とする電極の製造方法。

【請求項13】請求項1から10のいずれかに記載の感

光性導電ペーストを基板上に塗布し、フォトリソグラフィでパターン形成した後、焼成することを特徴とするプラズマディスプレイ用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性導電ペーストおよび電極の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、回路材料やディスプレイにおいて、小形化や高密度化、高精細化、高信頼性の要求が高まっており、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、導体回路パターンの微細化は小形化、高密度化には不可欠な要求として各種の方法が提案されている。

【0003】プラズマディスプレイパネル(PDP)は、液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり且つ大型化が容易であることから、OA機器および情報表示装置などの分野に浸透している。また、高品位テレビジョンの分野などでの進展が非常に期待されている。

【0004】このような用途の拡大に伴って、PDPは微細で多数の表示セルを有するカラーPDPが注目されている。PDPは、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に備えられた放電空間内で対抗するアノードおよびカソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発光させることにより表示を行うものである。この場合、ガラス基板上のアノードおよびカソード電極は、複数本の線状電極を平行に配置されており、互いの電極が僅小な間隙を介して対抗し且つ互いの線状電極が交差する方向を向くように重ね合わせて構成される。PDPの中で、蛍光体によるカラー表示に適した3電極構造の面放電型PDPは、互いに平行に隣接した一対の表示電極からなる複数の電極対と、各電極対と直交する複数のアドレス電極とを有する。

【0005】上記のアドレス電極は、通常スクリーン印刷法でアドレス電極に対応するマスクパターンを有した印刷マスクを用いて、ガラス基板上に銀ペーストなどを印刷した後焼成して形成される。しかしながら、スクリーン印刷法ではマスクパターン精度、スクイーズ硬さ、印刷速度、分散性などの最適化を図っても電極パターンの幅を100 μ m以下に細くすることができず、電極断面形状がかまぼこ形状になり、ファインパターン化には限界があった。また、スクリーン印刷による方法では、印刷マスクの精度は、マスク製版の精度に依存するので印刷マスクが大きくなるとマスクパターンの寸法誤差が大きくなってしまふ。このため25インチ以上の大面積のPDPの場合に、高精細のPDP作製がますます技術的に困難となっている。

【0006】さらに、PDPには透過型と反射型があるが、反射型では背面ガラスの発光層側にアドレス電極および絶縁層の隔壁(リブ)が設けられ、その後に蛍光体

が形成されている。アドレス電極を銀ペーストで印刷し、乾燥させた後、隔壁用の印刷マスクによって絶縁ガラスペーストを所定の高さ、幅によって異なるが、焼成前の高さ $200\mu\text{m}$ の隔壁では、 $10\sim 15$ 回重ねて印刷する。その後、銀ペーストおよび絶縁ペーストをそれぞれ焼成してアドレス電極および隔壁を形成する。しかしながら、大型のPDPになればなるほどガラス基板の一端を基準として、隔壁用の位置合わせを行うと、ガラス基板の他端では、すでに銀ペーストのパターンピッチ（印刷マスクの寸法精度に依存する）と隔壁用の印刷マスクのパターンピッチのずれが累積されることから、アドレス電極と隔壁との間に大きな位置ずれが生じてしまう。このため高精細な電極パターンが得られず、大型化も非常に制限されるようになり、問題点の解決が必要となっている。

【0007】これらスクリーン印刷の欠点を改良する方法として、特開平1-206538号公報、特開平1-296534号公報および特開昭63-205255号公報に記載されているように絶縁ペーストを焼成後、導電ペーストを印刷し、焼成して電極形状の改良を図ったもの、アノードの電極形成にフォトリソグラフィ技術を用いたものおよびフォトレジストを用いてフォトリソグラフィ技術による導電ペーストを用いたものが提案されているが、微細パターン形成に加えて低抵抗と大型化を同時に満足する技術としては、十分ではなかった。また、特開昭63-292504号公報、特開平2-268870号公報、特開平3-171690号公報および特開平3-180092号公報では、導電ペーストの組成を検討したもの、導電ペースト中の有機成分として感光性樹脂を添加したいわゆる感光性導電ペーストを用いて、フォトリソグラフィ技術により微細パターン化を図った、および金属粉末粒子径の最適化を図ったものが提案されているが、微細パターン形成と低抵抗および大型化を同時に満足するには、充分ではなかった。平3-163727号公報では、プラズマディスプレイパネル用の電極として、感光性導電ペーストを用いて、紫外線硬化樹脂含有量と電極形状を検討したものが提案されているが、微細パターン形成および基板との接着強度を高くするには充分でなかった。さらに、特開平5-271576号公報では、感光性導電ペースト中のガラスフリットの金属成分・組成、ガラス転移点・軟化点、含有量を検討したものが提案されているが、電極厚みを薄くし、かつ基板との接着強度を高める技術としては、充分ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、微細パターンの形成が可能で、かつセラミックスおよびガラス基板に対して薄膜で、接着強度が高く、低抵抗の電極パターンを与えるのに好適な感光性導電ペーストを提供することにある。また、さらに本発明の目的は、高精細

で、かつ大型のプラズマディスプレイパネルの電極に好適に使用することのできる感光性導電ペーストおよび電極の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、導電性粉末、ガラスフリット、および感光性有機成分を含有する感光性導電ペーストであって、該ガラスフリットのガラス転移点が $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ およびガラス軟化点が $450\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、粒径が平均粒子径 $0.5\sim 1.4\mu\text{m}$ 、 90% 粒子径 $1\sim 3\mu\text{m}$ およびトップサイズ $4.5\mu\text{m}$ 以下であり、かつ $50\sim 400^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数 $\alpha_{50\sim 400}$ が $75\sim 90\times 10^{-7}/^{\circ}\text{K}$ であることを特徴とする感光性導電ペーストおよびその感光性導電ペーストを基板上に塗布し、フォトリソグラフィ法で形成した後、焼成することを特徴とする電極の製造方法により達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明は導電性ペーストに感光性を付与し、これにフォトリソグラフィ技術を用いて電極パターンが薄膜、微細に、高接着強度しかも低抵抗な電極が効率よく形成できるものである。

【0011】本発明において使用される導電性粉末はAg、Au、Pd、NiおよびPtの群から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましく、ガラス基板上に 600°C 以下の温度で焼き付けできる低抵抗の導電粉末が使用される。これらは、単独または混合粉末として用いる事ができる。例えばAg(80-98)-Pd(20-2)、Ag(90-98)-Pd(10-2)-Pt(2-10)、Ag(85-98)-Pt(15-2)（以上（ ）内は重量%を表す）などの3元系或いは2元系の混合貴金属粉末が用いられる。

【0012】これらの導電性粉末の平均粒子径が $1.3\sim 4.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは、平均粒子径が $1.6\sim 3.5\mu\text{m}$ 、が用いられる。粒子径が $1.3\mu\text{m}$ 未満と小さくなると紫外線の露光時に光が印刷後の膜中をスムーズに透過せず、電極導体の線幅 $60\mu\text{m}$ 以下の微細パターンの形成が困難となる。また粒子径が $4.5\mu\text{m}$ を越えて大きくなると印刷後の電極パターンの表面が粗くなり、 $10\mu\text{m}$ 以下の薄膜導体のパターン精度や厚み・寸法精度が低下するようになる。

【0013】導電性粉末の比表面積は、 $0.3\sim 2.5\text{m}^2/\text{g}$ のサイズを有していることが好ましい。より好ましくは、比表面積 $0.35\sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、電極パターンの精度が低下する。また $2.5\text{m}^2/\text{g}$ を越えると粉末の表面積が大きくなり過ぎて紫外線が散乱されて、下部まで露光硬化が十分行われないうために現像時に剥がれが生じてパターン精度が低下する。

【0014】また、導電性粉末のタップ密度は $3\sim 6\text{g}/\text{cm}^3$ であるのが好ましい。より好ましくは、 $3.5\sim$

5 g/cm³の範囲である。タップ密度がこの範囲にあると紫外線透過性が良く、電極パターン精度が向上する。さらに、ペーストの印刷後の塗布膜でレベリング性の良い緻密な膜が得られる。

【0015】導電性粉末の形状は、粒状（粒子状）、多面体状、球状のものが使用できるが、単分散粒子で、凝集がなく、球状であることが好ましい。この場合、球状とは球形率が90個数%以上が好ましい。球形率の測定は、粉末を光学顕微鏡で300倍の倍率にて撮影し、このうち計数可能な粒子を計数し、球形のものの比率を表わした。球状であると露光時に紫外線の散乱が非常に少なくなり、高精度のパターンが得られ、照射エネルギーが少なくて済む。

【0016】本発明に使用される感光性有機成分とは、感光性導電ペースト中の感光性を有する化合物を含む有機成分のことである。

【0017】本発明の感光性導電ペーストに関しては、感光性化合物の含有率が感光性有機成分の10重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。さらには30重量%以上であることが好ましい。

【0018】感光性化合物としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、

(1) 分子内に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマー含有するもの。

【0019】(2) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物含有するもの。

【0020】(3) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの。

【0021】等がある。

【0022】また、光可溶型のものとしては、

(4) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの。

【0023】(5) キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン1、2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0024】本発明においては、上記のすべてを用いることができるが、取扱いの容易性や品質設計の容易性においては、上記(1)が好ましい。

【0025】分子内に官能基を有する感光性モノマーの具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、イソ-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシ

クロペンタニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレートおよび上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0026】また、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、1-ナフチル（メタ）アクリレート、2-ナフチル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、1-ナフチル（メタ）アクリレート、2-ナフチル（メタ）アクリレート、チオフエノール（メタ）アクリレート、ベンジルメルカプタン（メタ）アクリレートなどのアクリレート類、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、α-メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンなどのスチレン類、またこれらの芳香環中の水素原子の一部もしくはすべてを塩素、臭素原子、ヨウ素あるいはフッ素に置換したしたもの、および上記化合物の分子内のアクリレートの一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたものを用いることができる。γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0027】本発明ではこれらを1種または2種以上使

用することができる。これら以外に、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0028】一方、分子内に官能基を有するオリゴマーやポリマーの例としては、前述のモノマーの内少なくとも1種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーの側鎖または分子末端に官能基を付加させたものなどを用いることができる。少なくともアクリル酸アルキルあるいはメタクリル酸アルキルを含むこと、より好ましくは、少なくともメタクリル酸メチルを含むことによって、熱分解性の良好な重合体を得ることができる。

【0029】好ましい官能基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0030】このような官能基をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0031】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、クロトン酸グリシジリエーテル、イソクロトン酸グリシジリエーテルなどがあげられる。

【0032】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。

【0033】また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05~1モル当量付加させることが好ましい。

【0034】また、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0035】こうして得られた側鎖にカルボキシル基等の酸性基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が50未満であると、現像許容幅が狭

くなる。また、酸価が180を越えると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精細なパターンが得られにくい。

【0036】さらにバインダーとして、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などに非感光性のポリマーを加えてもよい。

【0037】感光性モノマーをオリゴマーやポリマーに対して0.05~10倍量用いることが好ましい。より好ましくは0.1~3倍量である。10倍量を越えるとペーストの粘度が小さくなり、ペースト中での分散性が低下する恐れがある。0.05倍量未満では、未露光部の現像液への溶解性が不良となりやすい。

【0038】本発明においては、感光性導電ペースト中に、ガラスフリットを含有することが必須である。ガラスフリットは導電性粉末をガラス基板上に焼き付けるためにまた導電性粉末を焼結するための焼結助剤や導体抵抗を下げる効果があるためである。ガラスフリットのガラス転移温度(T_g)およびガラス軟化点(T_s)は、それぞれ400~500℃、450~550℃であることが必要である。好ましくはT_gおよびT_sがそれぞれ440~500℃、460~530℃である。T_g、T_sがそれぞれ400℃、450℃未満では、ポリマーやモノマーなどの感光性有機化合物が蒸発する前にガラスの焼結が始まり、有機化合物の脱バインダーがうまくいかず、焼成後に残留炭素となり、電極剥がれの原因となり、緻密かつ低抵抗の導体膜が得られないので好ましくない。T_g、T_sがそれぞれ500℃、550℃を越えるとガラスフリットでは、600℃以下の温度で焼き付けたときに導体膜とガラス基板とで十分な接着強度や緻密な膜が得られない。

【0039】ガラスフリットの粉末粒子径は、平均粒子径が0.5~1.4 μ m、90%粒子径が1~3 μ mおよび最大サイズが4.5 μ m以下であることが必要である。平均粒子径、90%粒子径がそれぞれ0.5 μ m、1 μ m未満では、ガラスフリットの粒子サイズが小さくなり過ぎて紫外線が未露光部まで散乱され、導体膜のエッジ部・端部の光硬化が起こり、完全に現像できなくなる。このため、導体膜のパターンの切れ・解像度が低下する。平均粒子径、90%粒子径およびトップサイズがそれぞれ1.4 μ m、3 μ m、4.5 μ mをそれぞれ越えると、粗大なガラスフリットと導電性粉末との熱膨張係数が異なることにより、特に10 μ m以下の薄膜では、導体膜の接着強度が低下するため膜はがれが起こる。また、粗大ガラスフリットが導体膜中に残留し、接着強度が低下する。

【0040】ガラスフリットの50~400℃での熱膨

張係数 α 50~400は、 $75 \sim 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{K}$ であることが必要である。 α がこの範囲でないと、ガラス基板上に焼き付けた導体膜が基板とガラスフリットとの α の違いによる膜剥がれが冷却時に起こる。

【0041】本発明においては、ガラスフリットの組成としては、 Bi_2O_3 は20~80重量%の範囲で配合することが好ましい。20重量%未満の場合は、導電ペーストをガラス基板上に焼き付けする時に、ガラス転移点や軟化点を制御するのに十分でなく、基板に対する導体膜の接着強度を高めるのに効果が少ない。また80重量%を越えるとガラスフリットの軟化点が低くなり過ぎてペースト中のバインダーが蒸発する前にガラスフリットが熔融する。このためペーストの脱バインダ性が悪くなり、導体膜の焼結性が低下し、また基板との接着強度が低下する。

【0042】さらに、ガラスフリットが、酸化物換算表記で

Bi_2O_3	30~70重量部
SiO_2	5~30重量部
B_2O_3	6~20重量部
ZnO	2~20重量部

の組成範囲からなるものを80重量%以上含有することが好ましい。この範囲であると550~600℃で導体膜をガラス基板上に強固に焼き付けできるガラスフリットが得られる。

【0043】特に、本発明のガラスフリット組成を用いると感光性有機成分のゲル化反応を起こしやすい PbO などを用いずに好ましいガラスフリットを得ることができ、ゲル化反応によるペースト粘度上昇やパターン形成ができない問題を回避でき、安定な導電ペーストを得ることができる。

【0044】 SiO_2 は5~30重量%の範囲で配合することが好ましく、5重量%未満の場合は基板上に焼き付けた時の接着強度の低下やガラスフリットの安定性が低下する。また30重量%より多くなると耐熱温度が増加し、600℃以下でガラス基板上に焼き付けが難しくなる。

【0045】 B_2O_3 は6~20重量%の範囲で配合することが好ましい。 B_2O_3 は導電ペーストの電気絶縁性、接着強度、熱膨張係数などの電気、機械および熱的特性を損なうことのないように焼付け温度を550~600℃の範囲に制御するために配合される。6重量%未満では密着強度が低下し、また20重量%を越えるとガラスフリットの安定性が低下する。

【0046】 ZnO は2~20重量%の範囲で配合することが好ましい。2重量%未満では導電ペーストをガラス基板上に焼き付けする時に、焼付け温度を制御する効果が少ない。20重量%を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。

【0047】ガラスフリット粉末には、プラズマの放電

特性を劣化させる Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O などのアルカリ金属酸化物を含まないことが好ましい。また、ガラスフリット中のアルカリ成分と銀粉末が反応し、ガラス基板が黄色化する問題がある。含有した場合にも5重量%以下が好ましい。より好ましくは、1重量%以下である。

【0048】また、ガラスフリット中に Al_2O_3 、 BaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 などを含有することによって熱膨張係数、ガラス転移点、ガラス軟化点を制御できるが、その量は10重量%未満であることが好ましい。

【0049】感光性導電ペースト中のガラスフリット含有量としては、1~4重量%あることが好ましい。より好ましくは1~3.5重量%である。PDPの前面板および背面板の電極の低抵抗化・薄膜化を図るにはガラスフリットの量が低いほうが好ましい。ガラスフリットは電気絶縁性であるので含有量が4重量%を越えると電極の抵抗が増大したりするので好ましくない。また、ガラスフリットが多くなると10 μm 以下の薄膜の導体では、導電性粉末とガラスフリットの熱膨張係数の違いによる膜剥がれがおこる。また、1重量%未満では、電極膜とガラス基板との強固な接着強度が得られにくい。

【0050】本発明に用いられる感光性導電ペースト中には、必要に応じて光重合開始剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、有機或いは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えられる。

【0051】本発明で使用する光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4、4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4、4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、 α -アミノ・アセトフェノン、4、4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2、2-ジエトキシアセトフェノン、2、2-ジメドキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジルーメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンソスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2、6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2、6-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1、2-ブタジオン-2-*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロバ

ンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソプロピロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン及びエオシン、メチレンブルーなどの還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0052】さらに、光重合開始剤は、感光性有機成分に対して、通常0.1~30重量%、より好ましくは、2~20重量%用いる。光重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0053】本発明において、電極パターン形成のために有機染料からなる紫外線吸光剤を添加すると好ましい。紫外線吸収効果の高い吸光剤を添加することによって焼き付け後の電極厚み5~15 μ mにおいて線幅10~40 μ m、電極間の線間隔10~40 μ mの高解像度のパターンが形成できる。さらに、電極断面が矩形形状になり、パターン端部の切れが優れ、しみおよびエッジカールのない電極パターンが得られる。

【0054】すなわち、通常、導電性粉末だけでは、紫外線が1 μ m以下の導体粉末や不均一な形状の凝集した導体粉末によって散乱されて余分な部分まで光硬化し、露光マスク通りのパターンができなくなる。このためマスク以外の部分が現像できなくなることが起こる。この原因について本発明者らが鋭意検討を行った結果、散乱された紫外光が吸収されてあるいは弱められて露光マスクによる遮光部分にまでまわり込むことが原因であることが判明した。したがって紫外線吸光剤を添加することによって直進光の割合が増加し、散乱光のまわり込みがほぼ回避され、マスク部分の感光性樹脂の硬化を防ぎ、露光マスクに相当したパターンが形成される。

【0055】さらに、本発明の感光性導電ペーストは、g線(波長;436nm)領域に高い全光線透過率を有するペースト組成設計になっている。紫外線吸光剤をg線より長波長側および低波長側の光をカットすることによってg線領域だけの光を通すフィルターとしての機能を持たすことができるので好ましい。

【0056】紫外線吸光剤としては有機染料からなるものが用いられ、中でも350~450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機染料が好ましく用いられ

る。有機染料としてアゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアジン系、*p*-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の電極導体膜中に残存しないで吸光剤による導体膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およびベンゾフェノン系染料は、g線より長波長側の光をカットできるフィルターとしての機能を有しているので好ましい。

【0057】アゾ系染料としての代表的なものとして、スダンブルー(Sudan Blue、 $C_{22}H_{18}N_2O_2=342.4$)、スダンR($C_{17}H_{14}N_2O_2=278.31$)、スダンII($C_{18}H_{14}N_2O=276.34$)、スダンIII($C_{22}H_{16}N_4O=352.4$)、スダンIV($C_{24}H_{20}N_4O=380.45$)、オイルオレンジSS(Oil Orange SS、 $CH_3C_6H_4N:NC_{10}H_6OH=262.31$)、オイルバイオレット(Oil Violet、 $C_{24}H_{21}N_5=379.46$)、オイルイエローOB(Oil Yellow OB、 $CH_3C_4H_4N:NC_{10}H_4NH_2=261.33$)などである。

【0058】ベンゾフェノン系染料としては、ユビナールD-50($C_{13}H_{10}O_5=246.22, 2, 2', 4, 4$ -テトラヒドロオキシベンゾフェノン)、ユビナールMS40($C_{14}H_{12}O_6S=308$ 、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン5-スルホン酸)、ユビナールDS49($C_{15}H_{12}O_{11}S_2Na_2=478$ 、2,2-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン5,5'-ジスルホン酸ナトリウム)などがあるが、250~520nmで吸収することができる染料が使用できる。

【0059】有機染料の添加量は、0.01から0.5重量%が好ましい。より好ましくは0.01から0.1重量%である。0.01重量%未満では添加効果が低く、パターンの切れやしみやエッジ部のカールをなくす効果が少ない。0.5重量%を越えると紫外線吸収効果が大きくなり過ぎて導体膜の下部まで光が達するまで光硬化し、現像時に膜が剥がれやすくなったり、高精細なパターン形成ができない。

【0060】紫外線吸光剤の添加方法の好ましい一例を示すと、以下の様になる。紫外線吸光剤を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製する。次に該有機溶媒中に導電性粉末を混合後、乾燥することによってできる。この方法によって導体粉末の個々の粉末表面に均質に有機染料の膜をコートしたいわゆるカプセル状の粉末が作製できる。

【0061】本発明において、好ましい吸光度の積分値(波長測定範囲;350~450nm)の範囲がある。吸光度の積分値は、粉末の状態で測定されるもので、有

機染料でコートした粉末について測定される。

【0062】本発明で、吸光度は下記のように定義される。すなわち、市販の分光光度計を使用して積分球の中で光を測定用試料に当て、そこで反射された光を集めて検出する。また積分球により検出された光以外は、すべて吸収光とみなして下記の式から求められる。

【0063】対照光の光強度を I_r 、(I_r は試料の吸光度を測定する前に、積分球内面に塗布してある材料と

$$\text{吸光度} = -\log \left((I - I_o) / I_r \right) \quad (1)$$

吸光度の測定は下記のようにして行う。

【0065】まず、吸光剤を添加した粉末をプレス機で直径20mm、厚み4mmのサイズに成型する。次に分光光度計を用いて積分球の反射試料の取り付け口に粉末の成型体を取り付けて、反射光による吸光度を波長範囲200～650nmで測定すると図1のようなグラフが得られる。縦軸は(1)式の吸光度で、横軸は測定波長を示す。次に図1で波長350～450nmの区間の面積を求め、その面積 S を波長350～450nmにおける吸光度の積分値として定義した。

【0066】本発明で上記の吸光度の積分値の好ましい範囲は、30～60であり、さらに好ましい範囲は35～50である。吸光度が30未満であると紫外線露光時において光が導体膜の下部まで十分透過する前に導電性粉末によって散乱されて未露光部を硬化するようになり、高解像度のパターン形成ができない。また吸光度が60を超えると光が導体膜の下部に達する前に導電性粉末に吸収されてしまい、下部の導体膜まで光が透過しないため光硬化できなくなる。この結果、現像時に剥がれるようになり、電極の形成が困難になる。

【0067】本発明においてガラスフリットに微量含まれる CaO 、 BaO 、 Fe_2O_3 、 MgO などの金属および酸化物がペースト中に含有する感光性ポリマーのカルボキシル基と反応してペーストが短時間でゲル化し、塊となったり粘度が上昇し、ペーストとして印刷できない。また、現像ができなくなってパターン解像度が低下したり、形成できなくなる場合が起こる。これはポリマーのイオン架橋反応によるゲル化と推定されるが、このような反応を防止するために、悪い影響を与えない範囲で、安定化剤を添加してゲル化を防止することが好ましい。すなわち、ゲル化反応を引き起こす金属あるいは酸化物粉末との錯体化あるいは酸官能基との塩形成などの効果のある化合物で粉末を表面処理し、感光性導電ペーストを安定化させる。そのような安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく用いられる。トリアゾール化合物の中でも特にベンゾトリアゾールやリン化合物が有効に作用する。

【0068】本発明において使用されるベンゾトリアゾールによるガラスフリット粉末の表面処理は次のようにして行うと好ましい。すなわちガラスフリットに対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチ

ル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら粉末が十分に浸す事ができるように溶液中に3～24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20～30℃下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った後、50～80℃で5～12時間、真空乾燥して粉末を作製する。

【0064】

ル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら粉末が十分に浸す事ができるように溶液中に3～24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20～30℃下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った後、50～80℃で5～12時間、真空乾燥して粉末を作製する。

【0069】本発明において使用される安定化剤の割合(安定化剤/ガラスフリット)は0.2～4重量%が好ましく、さらに0.4～3重量%であることがより好ましい。0.2重量%未満ではポリマーの架橋反応を防止するのに効果がなく、短時間でゲル化する。また4重量%を越えると安定化剤の量が多くなり過ぎて非酸化性雰囲気中での導電ペーストの焼成時においてポリマー、モノマーおよび安定化剤などの脱バインダーが困難となり、導体膜の特性が低下する。

【0070】また上記において導電ペースト中に微量含有する水分が存在すると導電ペーストのゲル化を促進する。これを防止するため感光性有機成分(感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤、増感剤、光重合促進剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、有機分散剤など)に微量含有する水分を完全に除去するのが好ましい。水分の除去は、固体か液体かの種類によって異なるが、真空乾燥処理、モレキュラシーブ、ロータリーエバポレーターなどで除去する。さらに、ガラスフリットの場合は、ガラスフリットを150～400℃で5～15時間乾燥して水分を十分除去するとゲル化が防止できるので好ましい。

【0071】本発明において、ガラスフリットに加えて焼結助剤となる金属および/または金属酸化物を添加すると、導電性粉末が焼結時に異常粒子成長を回避できる、あるいは焼結を遅らせるなどのいわゆる焼結助剤として有効に作用するので好ましい。この結果、導体膜とガラス基板との接着強度をあげるのに好ましい。そのような酸化物粉末として Cu 、 Cr 、 Mo 、 Al あるいは Ni などの金属および/または金属酸化物が使用できる。これらのうちで金属酸化物は電気的に絶縁物として作用するので添加物の量は少ない方がよく、3重量%以下である。3重量%を越えると導体膜の電気抵抗が増加するのでよくない。また、金属酸化物と金属を併用することも好ましく行われる。

【0072】増感剤は、感度を向上させるために添加さ

れる。増感剤の具体例としては、2、3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2、6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2、6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4、4-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4、4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4、4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1、3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1、3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3、3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。

【0073】増感剤を本発明の導電性ペーストに添加する場合、その添加量は反応性成分に対して通常0.1~10重量%、より好ましくは0.2~5重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0074】本発明の導電性ペーストにおいて保存時の熱安定性を向上させるため、熱重合禁止剤を添加すると良い。熱重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2、6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。熱重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、感光性導電ペースト中に、通常、0.1~5重量%、より好ましくは、0.2~3重量%である。熱重合禁止剤の量が少なすぎれば、保存時の熱的な安定性を向上させる効果が発揮されず、熱重合禁止剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0075】可塑剤としては、例えばジフチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ポリエチレングリコール、グリセリンなどが用いられる。

【0076】また本発明の導電性ペーストには保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために酸化防止剤を添加できる。酸化防止剤の具体的な例として2、6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2、6-ジ-tert-4-エチルフェノール、2、2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2、2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4、4-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1、1、3-トリス-(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1、1、3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3、3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアッシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、感光性導電ペースト中に、0.01~5重量%、より好ましくは0.1~1重量%である。酸化防止剤の量が少なければ保存時のアクリル系共同重合体の酸化を防ぐ効果が得られず、酸化防止剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0077】本発明の感光性導電ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトンなどがあげられる。これらの有機溶媒は、単独あるいは2種以上併用して用いられる。

【0078】感光性導電ペーストの好ましい組成としては、次の範囲で選択するのが良い。

- 【0079】(a) 導電性粉末 ; (a)、(b)、(c)の和に対して84~94重量%
- (b) 感光性ポリマーと感光性モノマー ; (a)、(b)、(c)の和に対して15~55重量%
- (c) ガラスフリット ; (a)、(b)、(c)の和に対して1~4重量%
- (d) 光重合開始剤 ; (b)に対して5~20重量%
- (e) 紫外線吸光剤 ; (a)に対して0.01~0.5重量%

上記においてより好ましくは、(a)、(b)、(c)の組成が、それぞれ86~92重量%、11~7重量%、1~3重量%である。この範囲にあると露光時において紫外線がよく透過し、光硬化の機能が十分発揮され、現像時における露光部の膜強度が高くなり、微細な解像度を有する電極パターンが形成できる。焼成後の導体膜が低抵抗で、接着強度が高くなるので好ましい。

【0080】さらに必要に応じて増感剤、光重合促進剤、可塑剤、分散剤、安定化剤、チキソトロピー剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤を添加し、混合物のスラリーとする。所定の組成となるように調整されたスラリーはホモジナイザなどの攪拌機で均質に混合した後、3本ローラや混練機で均質に分散し、ペーストを作製する。

【0081】ペーストの粘度は導電性粉末、有機溶媒、ガラスフリットの組成・種類、可塑剤、チキソトロピー剤、沈殿防止剤および有機のレベリング剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は3rpmにおいて、1万～15万cps（センチ・ポイズ）である。例えばガラス基板への塗布をスクリーン印刷法やパーコータ、ローラコータ、アプリケータで1～2回塗布して膜厚10～20μmを得るには、5万～10万cpsが好ましい。

【0082】次に本発明のPDP用感光性導電ペーストを用いてPDPの電極パターンなどを形成する方法について説明する。

【0083】すなわち、本発明のPDP用感光性導電ペーストは、ガラス基板上に通常スクリーン印刷法で塗布される。印刷厚みはスクリーンの材質（ポリエステルまたはステンレス製）、250から325メッシュのスクリーン、スクリーンの張力、ペーストの粘度を調整することによって任意に制御できるが、5～25μmである。さらに好ましい厚みの範囲は、6～15μmである。5μm未満になると印刷法では、均質な厚みを得ることは難しくなる。また25μmを越えると電極パターン精度が低下したり、断面形状が逆台形になり、最小線幅/最小幅間隔が30μm/30μm以下の高精細なパターンやエッジ切れが悪くなる。

【0084】なお、感光性導電ペーストをガラス基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うとよい。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどあるいは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤または有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したものをを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後80～140℃で10～60分間乾燥する事によって表面処理ができる。

【0085】次にこのような感光性導電ペーストを基板上に塗布した膜を70～120℃で20～60分加熱して乾燥して溶媒類を蒸発させてから、フォトリソグラフィにより、電極パターンを有するフィルムまたはクロムマスクなどのマスクを用いて紫外線を照射して露光

し、感光性ペーストを光硬化させる。この際使用される活性光源としては、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である露光条件は導体膜の厚みによって異なるが、5～100mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて1～30分間露光を行なうのが好ましい。

【0086】次に現像液を用いて前記露光によって硬化していない部分を除去し、（いわゆるネガ型の）電極パターンを形成する。現像は、浸漬法やスプレー法で行なう。現像液としては前記の感光性有機成分の混合物が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。またカルボキシル基もつ反応性成分が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.05～2重量%、より好ましくは0.1～0.5重量%である。アルカリ水溶液濃度が0.05重量%未満だと溶解力が低下し、未露光部が除去されず、0.5重量%を越えると露光部を腐食させるおそれがあり良くない。

【0087】次に、露光、現像後の塗布膜を空气中で焼成する。感光性有機成分である感光性ポリマー、感光性モノマーなどの反応性成分およびバインダー、光重合開始剤、紫外線吸光剤、増感剤、増感助剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、分散剤などの添加成分をモノマーあるいは溶媒などの有機物が完全に酸化、蒸発させる。温度条件として560～610℃で15分～1時間焼成し、ガラス基板上に焼き付けることが好ましい。560℃未満では、焼成が不十分なために導体膜の緻密性が低下し、比抵抗が高くなり、また基板との接着強度が低下するため好ましくない。610℃を越えるとガラス基板が熱変形し、パターンの平坦性が低下する。

【0088】本発明のPDP用感光性導電ペーストの調合、印刷、露光、現像工程では紫外線を遮断できるところで行う必要がある。そうでないとペーストあるいは塗布膜が紫外線によって光硬化してしまい、本発明の効果を発揮できる導体膜が得られない。

【0089】本発明の感光性導電ペーストを用いて電極パターンを形成した場合、例えば焼成後の導体膜の厚みが5～10μmにおいて導体の最小線幅が20μm、導体間の最小幅間隔20μmが得られる。

【0090】

【実施例】以下の実施例で、本発明を具体的に説明する。以下に示すA～Iの材料およびa～gの手順で電極を形成、評価した。下記の実施例において、濃度は特に断らない限り全て重量%で表す。

【0091】実施例1～9

A. 導電性粉末

(1) Ag粉末；単分散粒状、平均粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.48\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 $4.74\text{g}/\text{cm}^3$

(2) Ag粉末；単分散粒状、平均粒子径 $1.9\mu\text{m}$ 、比表面積 $1.38\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 $3.71\text{g}/\text{cm}^3$

(3) Ag粉末；球状、球形率95個数%、平均粒子径 $3.53\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.41\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 $4.35\text{g}/\text{cm}^3$

(4) Ag粉末；球状、球形率95個数%、平均粒子径 $2.00\mu\text{m}$ 、比表面積 $1.10\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 $4.00\text{g}/\text{cm}^3$

(5) 98%Ag-2%Pd粉末；単分散粒状、平均粒子径 $3.3\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.82\text{m}^2/\text{g}$
粒度分布は、マイクロトラック粒度分析計(9320-HRA)で測定した。

【0092】B. 感光性ポリマー（以下、ポリマーと略す）

40モル%のメタクリル酸(MAA)、30モル%のメチルメタクリレート(MMA)及び30モル%のステレン(St)からなる共重合体にMAAに対して0.4当量のグリシジルメタクリレート(GMA)を付加反応させたポリマー

C. 感光性モノマー（以下モノマーと略す）

トリメチロールプロパントリアクリレート

D. ガラスフリット

ガラスフリットI；成分(重量%)酸化ビスマス(45.2)、二酸化珪素(26.5)、酸化硼素(11.8)、酸化亜鉛(2.6)、酸化ナトリウム(4.7)、酸化アルミニウム(2.8)、酸化ジルコニウム(4.8)、ガラス転移点； 461°C 、ガラス軟化点； 513°C 、平均粒子径； $0.9\mu\text{m}$ 、90%粒子径； $1.7\mu\text{m}$ 、トップサイズ； $3.3\mu\text{m}$ 、 $50\sim 400^\circ\text{C}$ の熱膨張係数(α) $50\sim 400$ ； $82\times 10^{-7}/^\circ\text{K}$

ガラスフリットII；成分(重量%)酸化ビスマス(47.9)、酸化珪素(7.0)、酸化硼素(14.3)、酸化亜鉛(15.4)、酸化バリウム(15.4)、ガラス転移点； 469°C 、ガラス軟化点； 495°C 、平均粒子径； $0.6\mu\text{m}$ 、90%粒子径； $1.4\mu\text{m}$ 、トップサイズ； $3.9\mu\text{m}$ 、 $50\sim 400^\circ\text{C}$ の熱膨張係数(α) $50\sim 400$ ； $85\times 10^{-7}/^\circ\text{K}$

ガラスフリットIII；成分(重量%)酸化ビスマス(47.1%)、酸化珪素(17.4)、酸化硼素(14.3)、酸化亜鉛(15.7)、酸化バリウム(15.

4)、ガラス転移点； 494°C 、ガラス軟化点； 517°C 、平均粒子径； $0.92\mu\text{m}$ 、90%粒子径； $2.0\mu\text{m}$ 、トップサイズ； $3.5\mu\text{m}$ 、 $50\sim 400^\circ\text{C}$ の熱膨張係数(α) $50\sim 400$ ； $75\times 10^{-7}/^\circ\text{K}$
ガラスフリットIV；成分(重量%)酸化ビスマス(39.8)、酸化珪素(6.3)、酸化硼素(19)、酸化亜鉛(20)、酸化バリウム(12)、酸化アルミニウム(2.9)、ガラス転移点； 472°C 、ガラス軟化点； 509°C 、平均粒子径； $1.2\mu\text{m}$ 、90%粒子径； $3.0\mu\text{m}$ 、トップサイズ； $3.8\mu\text{m}$ 、 $50\sim 400^\circ\text{C}$ の熱膨張係数(α) $50\sim 400$ ； $78\times 10^{-7}/^\circ\text{K}$

E. 紫外線吸光剤

アゾ系染料；スダン(Sudan)、化学式； $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ 、分子量；380.45を銀粉末に対して0.03%添加した。

【0093】F. 溶媒

γ -ブチロラクトン

G. 光重合開始剤

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノンと2,4-ジエチルチオキサントンをポリマーとモノマーとの総和に対して20%添加した

H. 可塑剤

ジブチルフタレート(DBP)をポリマーの10%添加した

I. 増粘剤

酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチルに溶解させた SiO_2 (濃度15%)をポリマーに対して4%添加した。

【0094】a. 有機ビヒクルの作製

溶媒及びポリマーを混合し、攪拌しながら 60°C まで加熱し全てのポリマーを均質に溶解させた。ついで溶液を室温まで冷却する。

【0095】b. 吸光剤添加粉末の作製

紫外線吸光剤を所定の量秤量し、アセトンに溶解させた溶液に分散剤(サンノブコ(株)“ノブコスパス”092)を加えてホモジナイザで均質に攪拌した。次に、この溶液中に導電性粉末およびガラスフリットを所定の量添加して均質に分散・混合後、ロータリーエバポレータを用いて $30\sim 50^\circ\text{C}$ の温度で乾燥し、アセトンを蒸発させた。こうして紫外線吸光剤の膜で導電性粉末の表面を均質にコーティングした(いわゆるカプセル処理した)粉末を作製した。

【0096】c. ベースト作製

上記の有機ビヒクルに紫外線吸光剤でカプセル処理した導電性粉末、モノマー、光重合開始剤、可塑剤、増粘剤および溶媒を所定の組成となるように添加し、3本ローラで混合・分散してベーストを作製した。ベーストの組成を表1、表2に示す。

【0097】d. 印刷

上記のペーストを325メッシュのスクリーンを用いてガラス基板(120mm角で、厚み1.2mm)上に100mm角の大きさにベタに印刷し、80℃で40分間保持して乾燥した。乾燥後の塗布厚みは組織によって異なるが、12~15μmであった。

【0098】e. 露光、現像

上記で作製した塗布膜を40~70μmのファインパターンを有するプラズマディスプレイパネル用電極を形成したクロムマスクを用いて、上面から15mW/cm²の出力の超高圧水銀灯で60秒間紫外線露光した。次に25℃に保持したモノエタノールアミンの0.1重量%の水溶液に浸漬して現像し、その後スプレーを用いて未露光部を水洗浄した。

【0099】f. 焼成

ガラス基板上に印刷した塗布膜を空气中昇温速度250℃/時間で加熱し、600℃で15分間焼成を行い、電極導体膜を作製した。

【0100】g. 評価

焼成後の電極膜について膜厚、解像度、電極膜端部のエッジカール性、比抵抗、接着強度を測定し、評価した。膜厚は走査電子顕微鏡(SEM)にて断面を観察して求めた。解像度は、導体膜を顕微鏡観察し、40μm幅のラインが直線で重なりなくかつ再現性が得られるライン間隔を評価した。エッジカールは表面粗さ計で電極パターンの端部の粗さ及び断面を顕微鏡観察して評価した。接着強度は、銀を2%含有する半田を2mm角パットサイズの電極面に半田付けし、接着強度を測定して評価した。比抵抗はシート抵抗を測定し、膜厚から計算で求めた。結果を表1、表2に示す。

【0101】比較例

ペーストの組成を表2に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして、電極を作製し、評価した。比抵抗、接着強度ともに低かった。

【0102】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
導電性粉末(1)	86	88	90		
導電性粉末(2)				88	90
導電性粉末(3)					
導電性粉末(4)					
導電性粉末(5)					
ポリマー	6.7	6	6	6	4.7
モノマー	3.3	3	3	3	2.3
ガラスフリットI	4	3		3	
ガラスフリットII			1		3
ガラスフリットIII					
ガラスフリットIV					
ガラスフリット平均粒径(μm)	0.9	0.8	0.6	0.9	0.6
ガラスフリット90%粒径(μm)	1.7	1.7	1.4	1.7	1.4
ガラスフリット0.1μmサイズ(μm)	3.3	3.3	3.9	3.3	3.9
50-400℃の焼成温度	82	82	85	82	85
焼成後の膜厚(μm)	9.2	6.9	7.5	7.2	7.7
解像度(μm)	40	40	40	50	50
比抵抗(μΩ・cm)	3.6	3.6	3.0	3.4	3.6
接着強度	1400	1390	990	1200	1150

【表2】

【表2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例
導電性粉末(1)					
導電性粉末(2)					
導電性粉末(3)	88	90			
導電性粉末(4)			88	88	
導電性粉末(5)					90
ポリマー	6	6	6	6	6
モノマー	3	3	3	3	3
ガラスフリットI	3		3		
ガラスフリットII		1			
ガラスフリットIII				3	
ガラスフリットIV					1
ガラスフリットの平均粒子径 (μm)	0.9	0.6	0.9	0.92	1.2
ガラスフリットの90%径粒子径 (μm)	1.7	1.4	1.7	2.0	3.5
ガラスフリットのトップサイズ (μm)	3.3	3.9	3.3	3.5	3.8
50~400℃の焼成時間	82	85	82	75	78
焼成後の膜厚 (μm)	7.8	7.6	7.3	8.0	8.5
解像度 (μm)	50	50	60	50	40
比抵抗 (Ω・cm)	3.2	3	3.8	3.7	4.0
接着強度 (g/2mm ²)	1000	900	950	1050	830

【0103】

【発明の効果】このように感光性導電ペーストを用いてフォトリソグラフィ法により高精細のパターン解像度が得られ、端部のエッジカールもなく、かつ低抵抗で高接着力を有する電極パターンが形成できた。特に、スクリーン印刷では、マスクパターンの寸法精度の限界やパターンピッチの累積によって生ずる位置ずれの問題から大型化が困難であったプラズマディスプレイパネルの高

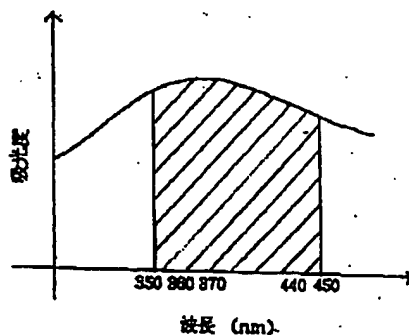
精細化、高信頼性を得るのに特に有利である。また、本発明のフォトリソ法を用いた感光性導電ペーストは、ベタ印刷した面にマスクパターンを通して露光後、現像してパターンが形成できるので寸法精度の問題も大幅に減少し、かつ高精度のマスクで位置合わせができるので大型化に一層有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】測定波長と吸光度の関係を示すグラフである。

【図1】

図1



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 0 3 F 7/004

H 0 1 J 9/02

識別記号

5 0 6

F I

G 0 3 F 7/004

H 0 1 J 9/02

5 0 6

F